

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052691

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/38
H01M 4/02
// H01M 10/40

(21)Application number : 11-225489 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.08.1999 (72)Inventor : KONO RYUKO
TAKAMI NORIO
INAGAKI HIROTAKA
MORITA TOMOKAZU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the capacity and the cycle life characteristic by using carbide as an active material capable of storing and releasing alkali metal of a negative electrode used with a positive electrode and a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: An active material for a negative electrode is represented by the formula. In the formula M1 is at least one kind of SiGeSnPbBAIGaIn and Zn; M2 is at least one kind of elements excluding M1 and Fe and having an electrode-negativity larger than that of Li; $0.1 \leq x \leq 0.7$; $0 < y < 0.3$. At least one kind of rare earth elements including MgCaSrBa and YTZrVNbTaCrMo and W is preferably used as M2 in particular the combination of Si as M1 and Mg or Sn as M2 is

preferred to increase the discharging capacity. The negative electrode active material stores and releases a large amount of Li or the like with thin reversibility and is not accompanied by pulverization in a charging and discharging cycle. It is preferable in view point of the storing speed and amount to have a fine structure of microcrystal phase or amorphous phase satisfying that a half value width of at least one of peaks of three strong radiations in the X-ray diffraction using CuK α as the radiation source is 0.2-50 degree.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An anode.

A negative electrode provided with occlusion and negative electrode active material to emit for an alkaline metal.

Nonaqueous electrolyte.

It is the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with the above and said negative electrode active material is characterized by being a substance expressed with a formula (1).

$M_1_xM_2_yC_{1-x-y}$ (1)

(At least one sort of elements chosen from

Sigermanium Sn Pb Ba aluminum Galn and Zn and M2 are at least one sort of elements chosen from an element with bigger electronegativity than Li except M1 and Fe and the inside M1 of a formula is specified as $0.1 \leq x \leq 0.7$ and $0 < y < 0.3$.)

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 wherein said negative electrode active material is a substance which are at least one sort of elements chosen from a rare earth element in which M2 contains Mg Ca Sr Ba and Y Ti Zr V Nb Ta Cr Mo and W in the above-mentioned formula (1).

[Claim 3]The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1wherein said negative electrode active material is a substance which has a microcrystal phase or an amorphous phase in the fine structure.

[Claim 4]The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1wherein said negative electrode active material is a substance by which the half peak width delta in at least one peak (2 theta) is expressed with $0.2 \text{ degree} \leq \Delta(2\theta) \leq 50$ degrees among peaks of the about 3 line in a peak acquired by an X diffraction made into a line source in CuKalpha.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a nonaqueous electrolyte secondary battery and the nonaqueous electrolyte secondary battery which improved especially the negative electrode active material.

[0002]

[Description of the Prior Art]The nonaqueous electrolyte secondary battery which used a lithium metal or lithium alloy or lithium compound or carbon material etc. for negative electrode active material is expected as a high energy density battery and research and development are furthered briskly.

[0003]the lithium ion battery [lithium] using [using LiCoO₂LiMn₂O₄etc. as positive active material in the inside of the above-mentioned nonaqueous electrolyte secondary battery until now] occlusion and the carbon material to emit as negative electrode active material -- large -- utilization -- now it is.

[0004]On the other hand as for the rechargeable battery which used the lithium metal for the negative electrode what is expected for capacity to become high is not yet put in practical use. Degradation of lithium by the reaction of nonaqueous electrolyte and a lithium metal when a lithium metal is used for this main reason in

order that desorption by generating of lithium of the shape of a dendrite by repetition of charge and discharge (arborescence) may occur an internal short circuit arises or it has the problem that cycle life property is short.

[0005] In order to solve such a problem the research which uses a lithium alloy and a lithium compound for a negative electrode was made. However in alloys such as a lithium aluminum alloy since pulverization would arise in an electrode if deep charge and discharge are repeated although reactivity with nonaqueous electrolyte is controlled and charge and discharge efficiency improves there was a problem in cycle life property. Lithium compoundssuch as $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ also have dramatically small service capacity.

[0006] On the other hand in order to carry out the safety owner of the lithium of what has capacity smaller than these negative electrode active material to the cycle performance where occlusion and the carbon material to emit do not have a problem of pulverization and which was excellent reversibly it has resulted in utilization like ***.

[0007] Under these circumstances the proposal which uses charcogen compoundssuch as an oxide and a nitride for negative electrode active material is made from a viewpoint of much more formation of negative-electrode high capacity. for example SnO and SnO_2 (JP7-122274A.) Capacity and cycle life property are improved [JP7-235293A and] further using amorphous oxides (JP7-288123A) such as SnSiO_3 and $\text{SnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ as negative electrode active material. However the improvement of capacity and cycle life property is not yet made fully.

[0008] Sn_2Fe and $\text{Sn}_2\text{FeC}_{0.3-1.2}$ are used for 405 pages - 427 pages of J. Electrochem. Soc. Vol. 146 No. 2 and 1999 as a negative electrode.

When two phases which show the stoichiometric composition of SnFe_3C which is Sn_2Fe and Li non-occlusion phase which are Li occlusion phases are intermingled it is indicated that cycle life property improves.

However service capacity is smaller than about 200 mAh/g and a carbon material.

[0009] In JP9-213335A When a little elements M (it consists of one sort of elements chosen from Mg aluminum Si Ca Sn and Pb) contain in the high crystalline

carbonaceous material which has d002 [of 0.340 nm or less]Although it is indicated that the capacity of a negative electrode improvesthe improvement of cycle life property and capacity is not yet made fully.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in order to solve the above-mentioned conventional problemand it tends to provide the nonaqueous electrolyte secondary battery which excelled [high capacity] in the cycle life by using the negative electrode which was excellent in cycle life property with high capacity.

[0011]

[Means for Solving the Problem][Composition of this invention] Nonaqueous electrolyte secondary batterywherein this invention is a material characterized by comprising the following by which said negative electrode active material is expressed with a formula (1) in a nonaqueous electrolyte secondary battery.

Anode.

A negative electrode provided with occlusion and negative electrode active material to emit for an alkaline metal.

Nonaqueous electrolyte.

[0012]

$M1_xM2_yC_{1-x-y}$ (1)

(At least one sort of elements chosen from

SigermaniumSnPbB aluminum Galnand Zn and M2 are at least one sort of elements chosen from an element with bigger electronegativity than Li except M1 and Fe and the inside M1 of a formula is specified as $0.1 \leq X \leq 0.7$ and $0 < Y < 0.3$.)

As for said negative electrode active materialin this inventionit is desirable in the above-mentioned formula (1) for M2 to be the material which are at least one sort of elements chosen from a rare earth element containing MgCaSrBaand YTiZrVNbTaCrMoand W.

[0013]As for said negative electrode active materialin this inventionit is desirable that it is the material which has a microcrystal phase or an amorphous phase in the fine structure.

[0014]As for said negative electrode active materialin this inventionit is desirable for the half peak width delta in at least one peak (2 theta) to be the material expressed with $0.2 \text{ degree} \leq \Delta(2\theta) \leq 50$ degrees among peaks of the about 3 line in a peak acquired by an X diffraction which made CuKalpha a line source.

[Operation of this invention] A composite carbon material of a specific presentation containing carbon shown by a formula (1) and M1and M2 element is used for this invention as negative electrode active material like the above-mentioned. Said negative electrode active material does not have occlusion and a problem of pulverization accompanying [emitand the reversibility of occlusion and release reaction is highand] a charging and discharging cycle in large quantities in alkaline metalssuch as Li. Thereforeif such negative electrode active material is usedcapacity of a nonaqueous electrolyte secondary battery will be raised compared with a nonaqueous electrolyte secondary battery which used carbon for negative electrode active materialand improvement in a cycle life can also be aimed at compared with a nonaqueous electrolyte secondary battery which used materials other than conventional carbon for negative electrode active material.

[0015]As for said negative electrode active materialin this inventionit is desirable that it is the material which has a microcrystal phase or an amorphous phase in the fine structure. It does occlusion and discharge of an alkaline metal by that causeand especially a volume change at the time of occlusion is controlled in an alkaline metalit cannot carry out pulverization of the crystalbut it not only contributes to increase of capacitybut it can raise cycle life property.

[0016]An analysis result of peak intensity by an X diffraction serves as an index of content of micro crystallite contained in negative electrode active materialor an amorphous phase. In a peak acquired from especially high capacity and a long

lasting viewpoint by an X diffraction which made a line source CuKalpha of said negative electrode active materialit is desirable for the half peak width delta in at least one peak (2 theta) especially to be what is expressed with 0.2 degree <= delta (2 theta)<=50 degrees among peaks of the about 3 line.

[0017]

[Embodiment of the Invention]Hereafterwith reference to nonaqueous electrolyte secondary battery (for examplecylindrical shape nonaqueous electrolyte secondary battery) drawing 1 concerning this inventionit explains in detail.

[0018]For exampleas for the container 1 of closed-end cylindrical shape which consists of stainless steelthe insulator 2 is arranged at the pars basilaris ossis occipitalis. The electrode group 3 is stored by said container 1. Said electrode group 3 has structure which wound spirally the band-like thing which laminated the anode 4the separator 5and the negative-electrode 6 ** separator 5 so that said separator 5 might be located outside.

[0019]Nonaqueous electrolyte is accommodated in said container 1. The insulating paper 7 with which the opening of the center section was carried out is arranged above said electrode group 3 in said container 1. Said obturation board 8 is being fixed to said container 1 by arranging the insulating obturation board 8 at the upper opening of said container 1and caulking near [said] an upper opening inside. The positive pole terminal 9 has fitted in in the center of said insulating obturation board 8. One end of the positive electrode lead 10 is connected to said anode 4and the other end is connected to said positive pole terminal 9respectively. Said negative electrode 6 is connected to said container 1 which is a negative pole terminal via the negative electrode lead which is not illustrated.

[0020]Howeverthe shape of the nonaqueous electrolyte secondary battery concerning this invention may not be limited to the above-mentioned shapeand may be shape as occasion demandssuch as a square shape and a button typebesides cylindrical. The electrode group stored in the container of said cell may make not only a spiral type but an anodea separatorand a negative

electrode the gestalt which carried out plural laminates in this order.

[0021]Nexta negative electrodean anodea separatorand nonaqueous electrolyte are explained in detail.

1) The negative electrode concerning negative-electrode this invention is a material by which said negative electrode active material is expressed with a formula (1) as negative electrode active material.

[0022]

$M1_xM2_yC_{1-x-y}$ (1)

at least one sort of elements in which the inside M1 of a formula (1) was chosen out of SigermaniumSnPbBaluminumGalnand Zn. M2 is at least one sort of elements chosen from the element with bigger electronegativity than Li except M1 and Fe and is specified as $0.1 \leq X \leq 0.7$ and $0 < Y < 0.3$.

M1 is at least one sort of elements chosen from

SigermaniumSnPbBaluminumGalnand Zn and shows the operation which carries out occlusion discharge of the alkaline metal. Especially as M1 in order that SiSnBaluminum and Zn may increase service capacity remarkably it is desirable.

[0023]M1 is just one or more sorts and may be two or more sorts of combination. Especially the combination of Si and aluminum is a point which raises discharge potential and especially the combination of Si and Sn is desirable in respect of high-capacity-izing and reinforcement.

[0024]M2 is at least one sort of elements chosen from the element with bigger electronegativity than Li except M1 and Fe and the material shown by the formula 1 is considered that micro-crystallite-izing or the operation made amorphous is shown.

[0025]The rare earth elementTi in which M2 contains MgCaSrBa and Yt is desirable in respect of high-capacity-izing and reinforcement by their being at least one sort of elements chosen from ZrVNbTaCrMo and W and still more desirable in their being at least one sort of elements chosen from MgCaTiZrNb and Cr.

[0026]M2 is just one or more sorts and may be two or more sorts of combination.

[0027]Since service capacity increases especially when M1 is [M2] the combination of Mg or Sn in Sithe combination of M1 and M2 is desirable.

[0028]Although the range of X is $0.1 \leq X \leq 0.7$ it is $0.2 \leq X \leq 0.6$ preferably [it is more desirable and] to $0.15 \leq X \leq 0.65$ and a pan. Service capacity increases remarkably that it is this range.

[0029]Although the range of Y is $0 < Y < 0.3$ it is $0.05 \leq Y \leq 0.2$ preferably [it is more desirable and] to $0.01 \leq Y \leq 0.25$ and a pan. Cycle life property improves that it is this range.

[0030]As for said negative electrode active materialit is desirable to have a microcrystal phase or an amorphous phase in the fine structure. Therebycapacity and cycle life property can be increased.

[0031]Like the above-mentionedas for said negative electrode active materialit is desirable to have a microcrystal phase or an amorphous phaseand the degree of the micro-crystallite-izing or amorphous-izing can make the analysis result by an X diffraction an index. Namelyin the peak from which said negative electrode active material was obtained by the X diffraction which made CuKalpha the line sourceif the half peak width delta in at least one peak (2 theta) uses the material expressed with 0.2 degree $\leq \delta(2\theta) \leq 50$ degrees among the peaks of the about 3 line -- moderate -- material -- a part -- micro-crystallite-izing -- or it has become amorphous and cell capacity and cycle life property can be made high. The range of 1.0 degree $\leq \delta(2\theta) \leq 40$ degrees of delta (2 theta) is 2.0 degrees $\leq \delta(2\theta) \leq 30$ degrees still more preferably more preferablyalthough delta (2 theta) is 0.2 degree $\leq \delta(2\theta) \leq 50$ degrees.

[0032]About 3 line is counted from the peak which has the maximum intensity in the peak acquired by the X diffractionand means the peak to the 3rd here.

Having specified aforementioned delta (2 theta) is based on the following reasons. If occlusion speed becomes remarkably small and exceeds 50 degrees when the above is less than 0.2 degreean occlusion amount will decrease.

[0033]As a method of producing the sample of the negative electrode active material concerning this inventiona high frequency solution processarc melting

methodsintering processrapid quenchingatomizing methodplating methodCVD methodspattering technique mechanical approachand rolling methoda sol gel processesetc. are mentioned. A mechanical approachrapid quenchingand a sintering process are mentioned especially preferably.

[0034]Said negative electrode active material is producible by mixing mechanically with a planet type ball mill devicefor example by carrying out specified quantity mixing of C and M1and M2for exampleand performing mechanical processing. When mixingit not only generates from the element powder to constitutebut the method of using an intermetallic compound and carbon compounds as a starting material is one of the effective means.

[0035]Or quenching material is [C and M1and M2] producible with a hyperquenching device after specified quantity mixing. It is desirable to carry out by the single rolling method or the congruence rolling method as a quenching method.

[0036]A sample can be obtained by heat-treating the powder of C and M1and M2 ** under an inert gas atmosphere or a vacuumafter mixing and carrying out application-of-pressure molding so that it may become a predetermined ratio. Heat treatment may be performed after production.

[0037]A negative electrode is produced by being suspended to a suitable solventdrying [apply them and] and pressing said negative electrode active materiala conducting materialand a binder in metallic foilssuch as copper foiland making it a band electrode.

[0038]As said conducting agentacetylene blackcarbon blackblack leadetc. can be mentionedfor example.

[0039]As said binderpolytetrafluoroethylene (PTFE)polyvinylidene fluoride (PVdF)fluorine system rubberethylene-butadiene rubber (SBR)carboxymethyl cellulose (CMC)etc. are mentionedfor example.

[0040]As for the compounding ratio of said negative electrode active materiala conducting agentand a binderit is preferred to use the range of 70 to 95 % of the weight of negative electrode active material0 to 25 % of the weight of conducting

agents and 2 to 10 % of the weight of binders.

2) An anode anode is produced by being suitably suspended to a solvent applying drying and pressing this suspended solid in charge collector such as aluminium foil and using a conducting agent and a binder as a band electrode at positive active material.

[0041] As for said positive active material various oxides and a sulfide are mentioned. For example manganese dioxide (MnO_2) a lithium manganese multiple oxide (for example $LiMn_2O_4$ or $LiMnO_2$) Lithium nickel complex oxide (for example $LiNiO_2$) a lithium cobalt multiple oxide ($LiCoO_2$) A lithium nickel cobalt multiple oxide (for example $LiNi_{1-x}Co_xO_2$) a lithium manganese cobalt multiple oxide (for example $LiMn_xCo_{1-x}O_2$) a vanadium oxide (for example V_2O_5) etc. are mentioned.

[0042] Organic materials such as conductive polymer material and a disulfide system polymeric material are also mentioned. The lithium manganese multiple oxide whose cell voltage of a more desirable anode is high ($LiMn_2O_4$) Lithium nickel complex oxide ($LiNiO_2$) a lithium cobalt multiple oxide ($LiCoO_2$) A lithium nickel cobalt multiple oxide ($LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$) a lithium manganese cobalt multiple oxide ($LiMn_xCo_{1-x}O_2$) etc. are mentioned.

[0043] As said conducting agent acetylene black carbon black black lead etc. can be mentioned for example.

[0044] As said binder polytetrafluoroethylene (PTFE) polyvinylidene fluoride (PVdF) fluorine system rubber etc. are mentioned for example.

[0045] As for the compounding ratio of said positive active material a conducting agent and a binder it is preferred to use the range of 80 to 95 % of the weight of positive active material 3 to 20 % of the weight of conducting agents and 2 to 7 % of the weight of binders.

3) As the separator aforementioned separator the nonwoven fabric made of a synthetic resin a polyethylene porosity film a polypropylene porosity film etc. can be mentioned for example.

4) The liquefied electrolysis solution prepared when the nonaqueous electrolyte

aforementioned nonaqueous electrolyte dissolves an electrolyte in a nonaqueous solvent. Or the polymers gel electrolyte containing said nonaqueous solvent and said electrolyte the solid polymer electrolyte only containing said electrolyte and the inorganic solid electrolyte that has lithium ion conductivity are mentioned to a polymer material.

[0046] As a liquid electrolyte it is what dissolved lithium salt in the nonaqueous solvent of the lithium cell as an electrolyte and a publicly known nonaqueous solvent can be used. It is more preferred than cyclic carbonates such as ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) and cyclic carbonate and cyclic carbonate to use the nonaqueous solvent which makes a subject a mixed solvent with the nonaqueous solvent (the following 2nd solvent) of hypoviscosity.

[0047] As the 2nd solvent for example Dimethyl carbonate methylethyl carbonate Chain carbonates such as diethyl carbonate gamma-butyrolactone Dimethoxyethane diethoxyethane etc. are mentioned as chain ethers such as a tetrahydrofuran and 2-methyltetrahydrofurans acetonitrile methyl propionate ethyl propionate and cyclic ether.

[0048] As an electrolyte although alkali salt is mentioned especially lithium salt is mentioned. As lithium salt lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) lithium-boron fluoride (LiBF_4) and arsenic lithium hexafluoride (LiAsF_6) lithium perchlorate (LiClO_4) trifluoro meta-sulfonic acid lithium (LiCF_3SO_3) etc. are mentioned. In particular lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) and lithium boron fluoride (LiBF_4) are preferred. As for the dissolved amount to said nonaqueous solvent of said electrolyte it is preferred to carry out in l. and 0.5-2.0 mol /.

[0049] It is what dissolved said solvent and said electrolyte in the polymer material as a gel electrolyte and was made into gel. As a polymer material the polymer of monomers such as polyacrylonitrile polyacrylate polyvinylidene fluoride (PVdF) and polyethylene oxide (PECO) or a copolymer with other monomers is mentioned.

[0050] As a solid electrolyte it dissolves in a polymer material and said electrolyte is solidified. As a polymer material the polymer of monomers such as

polyacrylonitrilepolyvinylidene fluoride (PVdF)and polyethylene oxide (PEO)or a copolymer with other monomers is mentioned. The charge of a ceramic material containing lithium is mentioned as an inorganic solid electrolyte. $\text{Li}_3\text{N}\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ glassetc. are mentioned especially.

[0051]

[Example]Hereafterit explains with reference to drawing 1 which mentioned the example of this invention above.

(Example 1)

<production of an anode> -- first 91 % of the weight of lithium cobalt oxide (LiCoO_2) powder of positive active material with 2.5 % of the weight of acetylene black3 % of the weight of graphiteand 4 % of the weight of polyvinylidene fluorides (PVdF). N-methyl-pyrrolidone (NMP) solution was addedand it mixedand applied to the charge collector of 15-micrometer-thick aluminium foiland the anode of electrode density 3.0 g/cm³ was produced by pressing after desiccation.

As <production of negative electrode> negative electrode active materialC and Snand the element powder of Mg were mixed by the ratio shown in the following table 1and it produced by carrying out 50 time processings at 100 rpm using the planet type ball mill.

[0052]Then5 % of the weight of graphite3 % of the weight of acetylene blackand 7 % of the weight of PVdF(s) and a NMP solution were added to 85 % of the weight of this powderit mixedand the negative electrode was produced by applying to the charge collector which consists of 12-micrometer-thick copper foiland drying and pressing in it.

After laminating the <production of electrode group> aforementioned anodethe separator which consists of a porosity film made from polyethylenesaid negative electrodeand said separator in this orderrespectivelyit wound spirally and the electrode group was produced so that said negative electrode might be located in an outermost periphery.

1.0 mol/l. of lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) was dissolved in the mixed

solvent of ethylene carbonate (EC) and methylethyl carbonate (MEC) at (the mixed volume ratio 1:2)and nonaqueous electrolyte was adjusted to the <adjustment of nonaqueous electrolyte> pan.

[0053]The cylindrical shape nonaqueous electrolyte secondary battery shown in drawing 1 which stored said electrode group and said electrolysis solutionrespectivelyand mentioned them above in the closed-end cylindrical cup made from stainless steel was assembled.

[0054]The same nonaqueous electrolyte secondary battery as Example 1 was assembled except using the negative electrode active material shown in Table 1 as Examples 2-20.

[0055]Mesophase pitch system carbon fiber which heat-treated the comparative example 1 at 3000 ** as negative electrode active material (a fiber diameter 8 micrometers) 20 micrometers and the average spacing d (002) produced the negative electrode on the same conditions as the above and Example 1 using the carbonaceous material powder of specific surface area 2 [of 2 m]/g by 0.3360 nm and a BET adsorption methodand mean fiber length assembled the nonaqueous electrolyte battery like Example 1 using this negative electrode.

[0056]The comparative examples 2 and 3 produced the negative electrode on the same conditions as Example 1respectivelyusing Li-Al powder and SnO powder respectively as negative electrode active materialand assembled the nonaqueous electrolyte battery like Example 1 using this negative electrode.

[0057]After adding the impalpable powder of silicon carbide (SiC) to the mesophase pitch obtained from the petroleum pitch as negative electrode active material and distributing it uniformlycarry out spinning of the comparative example 4carry out non-deliquesceand it is carbonized and pulverized at 600 ** under an inert gas atmosphereThe negative electrode was produced like Example 1 using the carbonaceous material particles obtained by graphitizing at 2600 ** under an inert atmosphere and application of pressure further after thatand the nonaqueous electrolyte battery was assembled like Example 1 using this negative electrode.

[0058]About the obtained cellafter charging to 4.2V by the charging current 1A for 2.5 hoursthe charge-and-discharge cycle test discharged by 1A to 2.7V was done. From the resultthe service capacity ratio and capacity maintenance rate (as opposed to the service capacity of 1 cycle eye) of each example are measuredand the result is shown in the following table 1. A service capacity ratio is a ratio at the time of setting capacity of the carbonaceous material negative electrode of the comparative example 1 to 1. In the peak acquired by the X diffraction which made the line source CuKalpha of the negative electrode active material of each examplethe value of the half peak width delta in at least one peak (2 theta) is written together among the peaks of the about 3 line.

[0059]The rechargeable battery of Examples 1-20 of this invention is understood that the capacity maintenance rate at the time of service capacity and 300 cycles is high so that clearly from Table 1.

[Table 1]

[0060]

[Effect of the Invention]As explained in full detail aboveaccording to this inventionthe lithium secondary battery with which service capacity and a cycle life have been improved can be provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The fragmentary sectional view showing the lithium secondary battery concerning this invention.

[Description of Notations]

1 [-- A separator6 / -- A negative electrode8 / ~ Obturation board] ~ A

container3 -- An electrode group
4 -- An anode
5

(18)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-52691

(P2001-52691A)

(13)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(50)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/38
4/02
H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/38
4/02
10/40

テマコード(参考)

Z 5 H 0 0 3
D 5 H 0 1 4
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号

特願平11-225489

(22)出願日

平成11年8月9日(1999.8.9)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 河野 龍興

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74)代理人 100031732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

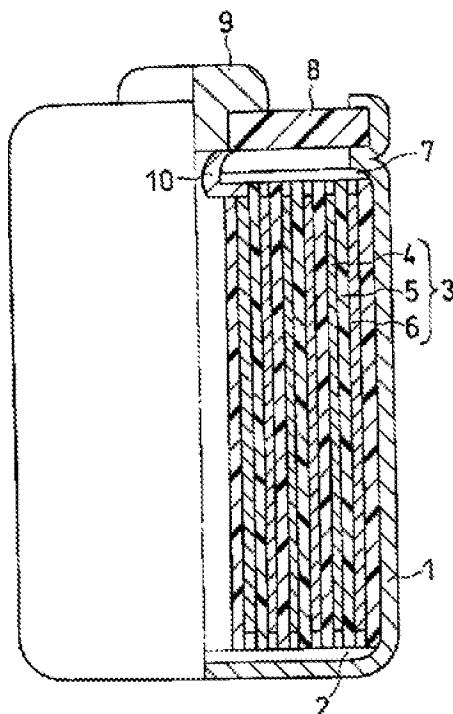
(57)【要約】

【課題】 本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、大きな放電容量を示し、充放電サイクル性能に優れた負極を用いることにより高容量でサイクル寿命の優れた非水電解質二次電池を提供できる。

【解決手段】 負極活性物質が式(1)で表わされる材料であることを特徴とする非水電解質二次電池。

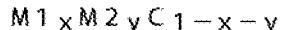
$$M_1 \times M_2 \leq C_1 - x - y \\ (1)$$

(式中 M_1 はSi, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Znから選ばれた少なくとも1種の元素、 M_2 は M_1 およびFeを除くLiよりも電気陰性度の大きな元素から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 < x \leq 0.7$ 、 $0 < y \leq 0.3$ として規定される。)



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を備える負極と、非水電解質とを具備した非水



(式中M₁はSi, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Znから選ばれた少なくとも1種の元素、M₂はM₁およびFeを除くLiよりも電気陰性度の大きな元素から選ばれた少なくとも1種の元素であり、0.1≤x≤0.7、0<y<0.3として規定される。)

【請求項2】前記負極活物質は、上記式(1)において、M₂がMg, Ca, Sr, Ba, Yを含む希土類元素、Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wより選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】前記負極活物質は、その微細構造において微結晶相あるいはアモルファス相を有する物質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】前記負極活物質は、CuKaを線源としたX線回折により得られたピークにおいて、その3強線のピークのうち、少なくとも一つのピークでの半価幅△(2θ)が0.2°≤△(2θ)≤5.0°で表わされる物質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極活物質を改良した非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料などを負極活物質に用いた非水電解質二次電池は、高エネルギー密度電池として期待され、盛んに研究開発が進められている。

【0003】これまで上記非水電解質二次電池の中でも、正極活物質として、LiCoO₂、LiMn₂O₄などを用い、負極活物質としてリチウムを吸蔵・放出する炭素材料を用いたリチウムイオン電池は広く実用化されている。

【0004】一方、リチウム金属を負極に用いた二次電池は、容量が高くなることが期待されているものの未だ実用化されていない。この主な理由は、リチウム金属を用いた場合、非水電解液とリチウム金属との反応によるリチウムの劣化と、充放電の繰り返しによるデンドライト状(樹枝状)のリチウムの発生による脱離が起きたため内部短絡が生じたり、サイクル寿命特性が短いという問題点を有している。

【0005】このような問題点を解決するためにリチウム合金やリチウム化合物を負極に用いる研究がなされた。しかしながらリチウム-アルミニウム合金などの合金においては、非水電解液との反応性が抑制され充放電

電解質二次電池において、前記負極活物質が式(1)で表わされる物質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

(1)

効率は改善されるものの、深い充放電を繰り返すと電極が微粉化が生じるため、サイクル寿命特性に問題があった。また、Li₄/3Ti₅/3O₄等のリチウム化合物も放電容量が非常に小さい。

【0006】一方、これら負極活物質より容量は小さいもののリチウムを可逆的に吸蔵・放出する炭素材料は、微粉化の問題もなく優れたサイクル性能と安全性有するため上述の如く、実用化に至っている。

【0007】このような中、一層の負極高容量化の観点から、負極活物質に酸化物、窒化物などのカルコゲン化合物を用いる提案がなされている。例えば、SnO₂ (特開平7-122274号公報、特開平7-235293号公報)、さらにSnSiO₃やSnSi₁-XP_XO₃などの非晶質酸化物(特開平7-288123号公報)を負極活物質として用いて容量及びサイクル寿命特性を改善するというものである。しかし、未だ十分に容量及びサイクル寿命特性の改善がなされていない。

【0008】またJ. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 2, 1999の405頁~427頁には、Sn₂FeやSn₂FeC_{0.3~1.2}を負極として用いており、Li吸蔵相であるSn₂Feとし_i非吸蔵相であるSnFe₃Cの化学量論組成を示す2相が混在することにより、サイクル寿命特性が向上することが開示されている。しかしながら放電容量は200mAh/g程度と炭素材料よりも小さいものである。

【0009】また特開平9-213335号公報においては、0.340nm以下のd002を有する結晶性の高い炭素質に微量の元素M(Mg, Al, Si, Ca, SnおよびPbから選ばれる1種の元素からなる)が含有されることにより、負極の容量が向上することが開示されているが未だ十分にサイクル寿命特性と容量の改善がなされていない。

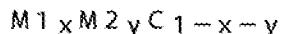
【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、高容量でサイクル寿命特性に優れた負極を用いることにより高容量でサイクル寿命の優れた非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】【本発明の構成】本発明は、正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を備える負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極活物質が式(1)で表わされる材料であることを特徴とする非水電解質二次電池であ

る。



(式中M1はSi, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Znから選ばれた少なくとも1種の元素、M2はM1およびFeを除くLiよりも電気陰性度の大きな元素から選ばれた少なくとも1種の元素であり、0.1≤X≤0.7、0<Y<0.3として規定される。)本発明において、前記負極活物質は、上記式(1)において、M2がMg, Ca, Sr, Ba, Yを含む希土類元素、Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wより選ばれた少なくとも1種の元素である材料であることが望ましい。

【0013】本発明において、前記負極活物質は、その微細構造において微結晶相あるいはアモルファス相を有する材料であることが望ましい。

【0014】本発明において、前記負極活物質は、Cu K α を線源としたX線回折により得られたピークにおいて、その3強線のピークのうち、少なくとも一つのピークでの半価幅Δ(2θ)が0.2°≤Δ(2θ)≤5.0°で表わされる材料であることが望ましい。

【本発明の作用】本発明は、前述の如く負極活物質として式(1)で示される炭素及びM1、M2元素を含む特定組成の複合炭素材料を使用するものである。前記負極活物質はLiなどのアルカリ金属を大量に吸蔵・放出し、かつ吸蔵・放出反応の可逆性が高く、充放電サイクルに伴う微粉化の問題がない。したがって、このような負極活物質を用いると非水電解質二次電池の容量を、炭素を負極活物質に用いた非水電解質二次電池に比べて向上させると共に、従来の炭素以外の材料を負極活物質に用いた非水電解液二次電池に比べてサイクル寿命の向上も図ることができる。

【0015】本発明において、前記負極活物質は、その微細構造において微結晶相あるいはアモルファス相を有する材料であることが望ましい。それによりアルカリ金属を吸蔵・放出し容量の増大に寄与するのみならずアルカリ金属を吸蔵時の体積変化が特に抑制され、結晶は微粉化せず、サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0016】負極活物質に含まれる微結晶あるいはアモルファス相の含有量の指標となるのが、X線回折によるピーク強度の解析結果である。特に高容量と長寿命の観



1)

(式(1)中M1はSi, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Znから選ばれた少なくとも1種の元素、M2はM1およびFeを除くLiよりも電気陰性度の大きな元素から選ばれた少なくとも1種の元素であり、0.1≤X≤0.7、0<Y<0.3として規定される。)

M1はSi, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, I

【0012】

(1)

点からは、前記負極活物質のCu K α を線源としたX線回折により得られたピークにおいて、その3強線のピークのうち、少なくとも一つのピークでの半価幅Δ(2θ)が0.2°≤Δ(2θ)≤5.0°で表わされるものであることが特に望ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる非水電解質二次電池(例えば円筒形非水電解質二次電池)図1を参照して詳細に説明する。

【0018】例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1に収納されている。前記電極群3は、正極4、セバレータ5、負極6及セバレータ5を積層した帯状物を前記セバレータ5が外側に位置するように渦巻き状に捲回した構造になっている。

【0019】前記容器1内には、非水電解質が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に配置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央には嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0020】但し、本発明に係る非水電解質二次電池の形状は上記の形状に限定されるものではなく、円筒型の他に、角型、ボタン型など必要に応じた形状であつてもよい。また、前記電池の容器内に収納される電極群は、渦巻形に限らず、正極、セバレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしててもよい。

【0021】次に、負極、正極、セバレータ、及び非水電解質について詳しく説明する。

1) 負極

本発明に係る負極は、負極活物質として、前記負極活物質が式(1)で表わされる材料である。

【0022】

(

n, Znから選ばれた少なくとも1種の元素であり、アルカリ金属を吸蔵放出する作用を示すものである。M1としては、特にSi, Sn, B, Al, Znが放電容量を著しく増大させるため望ましい。

【0023】M1は1種以上あれば良く、2種以上の組み合わせであつてもよい。特にSiとAlの組み合わせは、放電電位を上げる点で、またSiとSnの組み合

わせは特に高容量化と長寿命化の点で望ましい。

【0024】M2はM1およびFeを除くLiよりも電気陰性度の大きな元素から選ばれた少なくとも1種の元素であり、式1で示す材料を微結晶化あるいはアモルファス化する作用を示すものと考えられる。

【0025】また、M2はMg、Ca、Sr、Ba、Yを含む希土類元素、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種の元素であると高容量化と長寿命化の点で好ましく、Mg、Ca、Ti、Zr、Nb、Crから選ばれた少なくとも1種の元素であるとさらに好ましい。

【0026】M2は1種以上であれば良く、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0027】また、M1とM2の組み合わせはM1がS1でM2がMg又はSnの組み合わせの場合特に放電容量が増大するため望ましい。

【0028】Xの範囲は0.1≤X≤0.7であるがより好ましくは0.15≤X≤0.65、さらに好ましくは0.2≤X≤0.6である。この範囲であると放電容量が著しく増大する。

【0029】またYの範囲は0<Y<0.3であるが、より好ましくは0.01≤Y≤0.25、さらに好ましくは0.05≤Y≤0.2である。この範囲であるとサイクル寿命特性が向上する。

【0030】前記負極活物質は、その微細構造において微結晶相あるいはアモルファス相を有していることが望ましい。それにより容量及びサイクル寿命特性を増大させることができる。

【0031】前述の如く前記負極活物質は、微結晶相あるいはアモルファス相を有していることが望ましく、その微結晶化あるいはアモルファス化の度合いはX線回折による解析結果を指標とすることができます。すなわち、前記負極活物質はCuK α を線源としたX線回折により得られたピークにおいて、その3強線のピークのうち、少なくとも一つのピークでの半価幅 Δ (2θ)が0.2°≤ Δ (2θ)≤5.0°で表わされる材料を用いると、適度に材料が一部微結晶化あるいはアモルファス化しており、電池容量及びサイクル寿命特性を高くすることができます。 Δ (2θ)の範囲は Δ (2θ)が0.2°≤ Δ (2θ)≤5.0°であるがより好ましくは、1.0°≤ Δ (2θ)≤4.0°、さらに好ましくは2.0°≤ Δ (2θ)≤3.0°である。

【0032】なおここで3強線とはX線回折により得られたピークにおいて最大の強度を有するピークから数えて3つ目までのピークを意味する。前記 Δ (2θ)を規定したのは次のような理由によるものである。前記が0.2°未満である場合には吸蔵速度が著しく小さくなり、5.0°を超えると、吸蔵量が減少する。

【0033】本発明に係る負極活物質の試料の作製法としては、高周波溶解法、アーク溶解法、焼結法、超急速

法、アトマイズ法、めつき法、CVD法、スパッタ法、メカニカル処理法、圧延法、ソル・ゲル法などが挙げられる。特に好ましくは、メカニカル処理法、超急速冷法や焼結法が挙げられる。

【0034】前記負極活物質は、例えばCおよびM1、M2を所定量混合し、メカニカル処理を施すことにより、例えば遊星型ボールミル装置により、機械的に混合することにより作製できる。また混合する際に構成する元素粉末から生成するだけでなく、出発原料として金属間化合物や炭素化合物を用いる方法も有効な手段の一つである。

【0035】またはCおよびM1、M2を所定量混合後、超急速冷装置により急速材を作製することができる。急速法としては単ロール法あるいは双ロール法で行うことが望ましい。

【0036】またCおよびM1、M2をの粉末を所定比になるように混合し、加圧成型した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で熱処理することにより試料を得ることができる。また作製後、熱処理を施してもよい。

【0037】また、負極は、前記負極活物質、導電材、接着剤を適当な溶媒に懸濁し、銅箔などの金属箔に塗布、乾燥、プレスして帯状電極にすることにより作製される。

【0038】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0039】前記接着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、エチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。

【0040】前記負極活物質、導電剤及び接着剤の配合比は、負極活物質7.0~9.5重量%、導電剤0~2.5重量%、接着剤2~1.0重量%の範囲にすることが好ましい。

2) 正極

正極は、正極活物質に導電剤および接着剤を適当に溶媒に懸濁し、この懸濁物をアルミニウム箔などの集電体に塗布、乾燥、プレスして帯状電極にすることにより作製される。

【0041】前記正極活物質は、種々の酸化物、硫化物が挙げられる。例えば、二酸化マンガン(MnO₂)、リチウムマンガン複合酸化物(例えばLi₁Mn₂O₄またはLi₁MnO₂)、リチウムニッケル複合酸化物(例えばLi₁NiO₂)、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えばLi₁Ni_{1-x}Co_xO₂)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えばLi₁Mn_xCo_{1-x}O₂)、バナジウム酸化物(例えばV₂O₅)などが挙げられる。

【0042】また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。より好ましい正極は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ($\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$) などが挙げられる。

【0043】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0044】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【0045】前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質 8.0～9.5 重量%、導電剤 3～2.0 重量%、結着剤 2～7 重量% の範囲にすることが好ましい。

3) セパレータ

前記セパレータとしては、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げができる。

4) 非水電解質

前記非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液状電解液または、高分子材料に前記非水溶媒と前記電解質を含有した高分子ゲル状電解質、前記電解質だけを含有した高分子固体電解質、リチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質が挙げられる。

【0046】液状電解質としては、リチウム電池の非水溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解したもので公知の非水溶媒を用いることができ、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) などの環状カーボネートや、環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒（以下第2の溶媒）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【0047】第2の溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。

【0048】電解質としては、アルカリ塩が挙げられるが、とくにリチウム塩が挙げられる。リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆)、ホウフッ化リチウム (LiBF₄)、六フッ化ヒ素リチウム (LiAsF₆)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF₃SO₃) などが挙げられる。とくに、六フッ化リン酸リチ

ウム (LiPF₆)、ホウフッ化リチウム (LiBF₄) が好ましい。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル／L とすることが好ましい。

【0049】ゲル状電解質として前記溶媒と前記電解質を高分子材料に溶解しゲル状にしたもので、高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PEO) などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0050】固体電解質としては、前記電解質を高分子材料に溶解し、固体化したものである。高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PEO) などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質として、リチウムを含有したセラミック材料が挙げられる。なかでも Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_{1.2}\text{S}-\text{SiS}_2$ ガラスなどが挙げられる。

【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して説明する。

(実施例1)

＜正極の作製＞まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末 9.1 重量% をアセチレンブラック 2.5 重量%、グラファイト 3 重量%、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 4 重量% と、N-メチルピロリドン (NMP) 溶液を加えて混合し、厚さ 1.5 μm のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度 3.0 g / cm³ の正極を作製した。

＜負極の作製＞負極活物質としては、C および Sn、Mg の元素粉末を下記表1に示す比率で混合し、遊星型ポールミルを用いて、100 rpm で 50 時間処理することにより作製した。

【0052】その後、この粉末 8.5 重量% にグラファイト 5 重量%、アセチレンブラック 3 重量%、PVdF 7 重量% と NMP 溶液とを加えて混合し、厚さ 1.2 μm の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

＜電極群の作製＞前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

＜非水電解液の調整＞さらに、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) をエチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の混合溶媒に（混合体積比率 1 : 2）に 1.0 モル／L 溶解して非水電解液を調整した。

【0053】前記電極群及び前記電解液をステンレス製

の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0054】また、実施例2～20として表1に示す負極活物質を用いる以外実施例1と同様な非水電解質二次電池を組み立てた。

【0055】また比較例1は、負極活物質として300°Cで熱処理したメソフェーズヒッチ系炭素繊維（繊維径が8μm、平均繊維長が20μm、平均面間隔d(0.02)が0.3360nm、BET法による比表面積2m²/g）の炭素質材料粉末を用いて上記と実施例1と同様の条件で負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様にして非水電解質電池を組み立てた。

【0056】また、比較例2、3は、それぞれ負極活物質としてそれぞれLi-Al粉末、SnO粉末を用いて、実施例1と同様の条件で負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様にして非水電解質電池を組み立てた。

【0057】比較例4は、負極活物質として石油ヒッチから得られたメソフェーズヒッチに炭化珪素(SiC)の微粉末を添加し、均一に分散させた後、紡糸し、不融化し、不活性ガス雰囲気下600°Cで炭素化し、粉碎し

て、その後さらに不活性雰囲気下かつ加圧下にて260°Cで黒鉛化することにより得られた炭素質物粒子を用いて、実施例1と同様にして負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様にして非水電解質電池を組み立てた。

【0058】得られた電池について、充電電流1Aで4.2Vまで2.5時間充電した後、2.7Vまで1Aで放電する充放電サイクル試験を行った。その結果から、各実施例の放電容量比および容量維持率（1サイクル目の放電容量に対する）を測定し、その結果を下記表1に示す。なお、放電容量比は比較例1の炭素質材料負極の容量を1とした際の比率である。また、各実施例の負極活物質のCuK α を線源としたX線回折により得られたピークにおいて、その3強線のピークのうち、少なくとも一つのピークでの半価幅Δ(2θ)の値を併記する。

【0059】表1から明らかなように、本発明の実施例1～20の二次電池は、放電容量および300サイクル時の容量維持率が高いことがわかる。

【表1】

	組成	放電容量	容量維持率 (300サイクル)	Δ(2θ)
実施例1	0.25Sn-0.33Mg-0.72C	1.5	85	0.25
実施例2	0.16Si-0.13Mg-0.71C	1.7	87	0.3
実施例3	0.16Si-0.13Mg-0.71C	1.8	93	12
実施例4	0.35Pb-0.1Mg-0.6C	1.3	88	1.0
実施例5	0.25C-0.1Ca-0.8C	1.4	86	2.0
実施例6	0.3Pb-0.1Sr-0.6C	1.5	89	0.6
実施例7	0.45Ba-0.05Ba-0.5C	1.4	90	0.8
実施例8	0.3Sn-0.1Al-0.1Mg-0.01Y-0.49C	1.6	88	0.4
実施例9	0.45Ba-0.25Li ₂ -0.3C	1.5	91	15
実施例10	0.65In-0.15Ce-0.2C	1.6	96	21
実施例11	0.7Zn-0.2Ni-0.1C	1.5	88	0.6
実施例12	0.25Si-0.05Ti-0.7C	1.9	94	10
実施例13	0.38Si-0.04Zn-0.6C	1.8	88	8
実施例14	0.45Sn-0.04V-0.5C	1.9	93	9
実施例15	0.45Sn-0.2Mn-0.4C	1.9	92	27
実施例16	0.45Zn-0.25Y-0.3C	1.4	85	32
実施例17	0.26Si-0.04Cr-0.7C	1.8	88	41
実施例18	0.38Ge-0.02Mo-0.6C	1.7	88	18
実施例19	0.49Si-0.01M-0.5C	1.5	87	5
比較例1	C	1	78	0.3
比較例2	リチウム合金(Li-Al)	1.6	5	0.1
比較例3	SnO	1.5	10	0.1
比較例4	0.94C-0.06Si	1.3	85	0.1

【0060】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、放電容量およびサイクル寿命が改善されたリチウム二次電池を提供することができる。

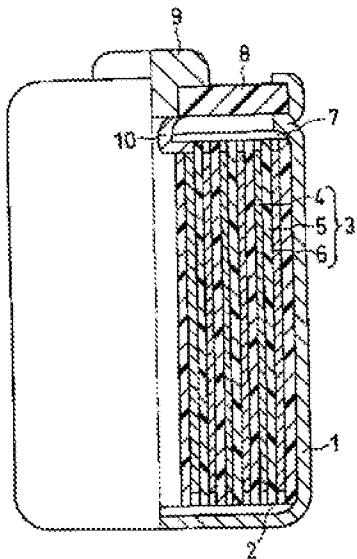
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるリチウム二次電池を示す部分断面図。

【符号の説明】

1…容器、3…電極群、4…正極、5…セパレータ、6…負極、8…封口板

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 稲垣 浩道	F ターム(参考) SH003 AA02 AA04 BB04 BC05 BC06
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会	BD00
社東芝川崎事業所内	SH014 AA01 CC07 EE10 HH00
(72) 発明者 森田 朋和	SH029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AM03
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会	AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
社東芝川崎事業所内	DJ12 DJ16 DJ17 DJ18 HJ02
	HJ13